

⑤1

Int. Cl.:

H 01 b

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤2

Deutsche Kl.: 21 c, 1/02

⑩

⑪

# Offenlegungsschrift 1 590 261

⑪

Aktenzeichen: P 15 90 261.1 (C 40399)

⑫

Anmeldetag: 14. Oktober 1966

⑬

Offenlegungstag: 16. April 1970

Ausstellungspriorität: —

③0

Unionspriorität

③2

Datum: 14. Oktober 1965

③3

Land: Frankreich

③1

Aktenzeichen: 34933

⑤4

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung supraleitender Drähte

⑥1

Zusatz zu: —

⑥2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder: Compagnie Francaise Thomson Houston-Hotchkiss Brandt, Paris

Vertreter: Lewinsky, Dipl.-Ing. oec. publ. D., Patentanwalt, 8000 München

⑦2

Als Erfinder benannt: Dosdat, Jean, Verrieres-Le-Buisson;  
Schmitt, Jean, Meudon-La Foret (Frankreich)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 21. 5. 1969

1590261

Dipl.-Ing. Dipl. oec. publ.  
DIETRICH LEWINSKY  
P A T E N T A N W A L T

8 MÜNCHEN 42, den 14. Okt. 1966  
Gotthardstraße 81 - Telefon 551762  
Telegramm-Adresse:  
EUROPAT MÜNCHEN

1590261

Ihr Zeichen:

Mein Zeichen:

4207 - L/S

Compagnie Francaise Thomson Houston-Hotchkiss Brandt,  
Paris VIII<sup>e</sup>, Boulevard Haussmann 173 (Frankreich)

---

"Verfahren zur Herstellung supraleitender Drähte"

---

Französische Priorität vom 14. Oktober 1965 aus der  
französischen Patentanmeldung Nr. 34 933 (Seine)

---

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung  
eines zusammengesetzten supraleitenden Drahtes zur Bildung  
von bei einer Temperatur unter  $8^{\circ}\text{K}$  mit kritischen Stromdichten  
über  $10^5 \text{ A/cm}^2$  und unter kritischen Feldstärken von etwa 140  
Kilogauß verwendbaren Solenoiden mit einer Drahtseele aus einer  
Metallegierung auf Niob-Titan-Basis und mit einer Metallhülle.

Bekanntlich ist die Supraleitfähigkeit ein besonderer Fall  
der Leitfähigkeit, bei der der Widerstand eines Leiters unter  
genau festgelegten physikalischen Bedingungen plötzlich praktisch

zu Null wird. Diese Erscheinung wird in praktischen Anwendungsfällen wie beispielsweise Solenoiden, Speichern und Transformatoren ausgenutzt. Eine wichtige Folge dieser Erscheinung liegt darin, daß es möglich ist, die Querschnitte der Wicklungen für einen gegebenen Strom beträchtlich zu mindern, somit gedrängtere Wicklungsaufbauten zu schaffen und auf Einrichtungen zu verzichten, welche die durch den Joule-Effekt hervorgerufenen Wärmemengen austreiben, da solche praktisch nicht mehr vorhanden sind.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs genannten Art zur Herstellung eines zusammengesetzten supraleitenden Drahtes zweiter Art zu schaffen, der streckbar und bei einer Temperatur unter  $8^{\circ}\text{K}$  verwendbar ist.

Eine Grundmetalllegierung, die sich durch ihre supraleitenden Eigenschaften als zweckmäßig erweist, ist das binäre System Niob-Titan. Der Wert des kritischen Stroms kann nämlich  $10^6 \text{ A/cm}^2$  bei einer kritischen Feldstärke von 140 Kilogauß annehmen. Die mechanischen Eigenschaften dieses Binärsystems sind ebenfalls vorteilhaft, nämlich seine Streckbarkeit bei gewöhnlicher Temperatur und seine Festigkeit.

Leider weisen jedoch die aus einer Niob-Titan-Legierung gebildeten Drähte gewisse Mängel auf, wenn sie auf eine Spule gewickelt werden, um einen Solenoiden zu bilden. Vor Erreichen des Maximalwerts der kritischen Feldstärke müssen nämlich die

aufgewickelten Drähte einer progressiven Formation unterworfen werden, während welcher der Solenoid Flußsprünge aufweist, wobei diese Vorgänge häufig mit Werten kritischer Stromstärke erfolgen, die wesentlich niedriger gegenüber Werten liegen, die an einer Probe kurzer Länge gemessen werden. Diese elektrischen Instabilitäten und diese Leistungsabnahme sind vor allem der chemischen Natur der Niob-Titan-Legierung und ihrer Umhüllungsweise zuzuschreiben. Es muß nämlich bemerkt werden, daß die Umhüllung eine mehrfache Rolle spielt, nämlich die eines elektrischen Isolators, wenn die von ihr umschlossene Seele sich in supraleitendem Zustand befindet, die eines elektrischen Nebenschlusses, wenn der die Seele bildende Werkstoff übergeht, d.h. aus dem supraleitendem Zustand in den normalen Zustand wechselt, und die der Temperaturvergleichmäßigung. Es liegt im Sinne der Zielsetzung der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung zusammengesetzter supraleitender Drähte vorzusehen, die nach Aufwicklung zu einem Solenoiden vorstehende Nachteile nicht aufweist.

Vorstehende Aufgabe ist bei dem hier vorgeschlagenen Verfahren der einleitend erwähnten Art vor allem dadurch gelöst, daß erfindungsgemäß der Draht aus einem gegossenen Barren gefertigt wird, in dem Niob und/oder Titan teilweise durch in den Niob und Titan enthaltenden Spalten des Periodischen Systems befindliche chemische Elemente ersetzt worden sind und der darauf zu einem Stab gehämmert wird, der dann mit einer Metallhülle um-

geschlossen wird, und daß Stab und Metallhülle gemeinsam gestreckt und ausgeglüht und darauf feste supraleitende Zentren schaffenden Inhomogenisierungsbehandlungen unterworfen werden. Dadurch, daß man hierbei Stab und Metallhülle gemeinsam streckt und ihn in sie oberflächlich diffundieren läßt, werden die Kontaktwiderstände zwischen Stab und Metallhülle sowohl in elektrischer als auch in thermischer Hinsicht beseitigt. Durch Einwirken auf den Grad linearer Fehler durch Stoßbehandlungen wie beispielsweise Kalthämmern, schnellen Neutronenbeschuß, gefolgt von oberflächenschließende Arbeiten wie Ausglühen läßt sich ein möglichst hoher kritischer Stromstärkewert erzielen.

Nachstehend wird in Einzelheiten anhand eines Ausführungsbeispiels das Verfahren gemäß der Erfindung beschrieben. Die Legierung wird zunächst nach der üblichen Technik der Verarbeitung feuerfester Metalle aus einer Grundmischung zubereitet, die Niob und Titan enthält, denen ein oder mehrere Elemente wie Vanadin, Zirkonium, Hafnium und Tantal zugesetzt werden. Es ist zu bemerken, daß diese Metalle nicht mehr als 0,02 % Verunreinigungen enthalten dürfen. Wenn die Mischung zu einem Barren gegossen worden ist, wird dieser zunächst geglüht und sodann gehämmert, bis man einen Stab vorzugsweise kreisförmigen Querschnitts erhält. Dieser Stab wird sodann mit einer Hülle beispielsweise aus Kupfer, Silber, Aluminium, Gold oder rostfreiem Stahl umschlossen. Der Querschnitt der Gesamtheit von Hülle und Seele wird daraufhin durch Kalthämmern, Kaltwalzen und Strecken oder Ziehen bis auf einen Durchmesser von 0,25 mm

für die Seele vermindert. Damit der Werkstoff seinen Dehnungskoeffizienten wiedererlangt und ohne Bruch bearbeitet werden kann, müssen entsprechende Ausglühvorgänge vorgenommen werden, die sich zeitlich erstrecken und vorzugsweise unter einem sekundären Vakuum bei einer Temperatur zwischen  $400^{\circ}\text{C}$  und  $1100^{\circ}\text{C}$  durchgeführt werden. Die Wahl der Dauer eines Glühvorganges und der hierbei angewandten Temperatur hängt von der chemischen Zusammensetzung des Barrens und dessen Abmessungen ab. Es ist ferner notwendig, daß der Barren sehr homogen ist und daß die unvermeidbaren örtlichen Änderungen chemischer Zusammensetzungen durch Analysemesser nicht nachweisbar sind. Eine zu ergreifende Vorsichtsmaßnahme besteht darin, daß die Querschnittsdifferenz zwischen dem Innern der Hülle und dem Äußeren des von letzterer umschlossenen Stabes maximal 5 % beträgt, da anderenfalls im Laufe des soeben beschriebenen Verfahrens sich ein Gleiten der Hülle unter Bruch derselben einstellt.

Wenn der Draht mit seinem endgültigen Durchmesser unter fester Auflage der Hülle auf der Seele erzielt worden ist, unterwirft man ihn Inhomogenisierungsbehandlungen, die zum Zwecke haben, feste supraleitende Zentren zu schaffen, die netzartige Fehler wie Winkelversetzungen sein können, die von einem Kaltverformen oder Kontraktionen mechanisch-thermischen Ursprungs, Niederschläge einer metastabilen Phase oder Verunreinigungen sein können. Diese so hervorgerufenen örtlichen Fehler erleichtern die Einführung des gemischten, normalen und supraleitenden

Zustandes und sind für die Stromdichte verantwortlich.

Die durch den Streckvorgang gemäß der Erfindung erzielte Metallhülle ist größer gegenüber der durch elektrolytischen Niederschlag erzielten Hülle, und zwar aufgrund der

- a) Vermeidung thermischen und elektrischen Widerstands aufgrund der mehr oder minder guten Zwischenflächenkontakte,
- b) Konstanz des Querschnitts,
- c) Einfachheit der Durchführung des Verfahrens und
- d) des Schutzes des supraleitenden Materials vor physikalischen und chemischen Verunreinigungen während der aufeinanderfolgenden mechanischen Umwandlungen und Ausglühvorgänge.

Nach den soeben beschriebenen Behandlungen wird der zusammengesetzte supraleitende Draht einschließlich seiner Hülle durch feine Bänder oder Drähte aus einem kältebeständigen Kunststoff isoliert. Dieser Vorgang erfolgt durch Verdrillen oder Umspinnen wie für Kabel und Litzen.

Ein weiterer erheblicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß man die Bemessung der beispielsweise aus Kupfer bestehenden Hülle und der Kunststoffisolation sich ändern lassen kann, und es ist möglich, auf den Dichtefaktor des in dem Solenoiden vorhandenen supraleitenden Materials einzuwirken; und zwar unter völliger Vermeidung verwickelter Montagen.

Für die Durchführung des hier vorgeschlagenen Verfahrens werden nachstehend einige erprobte Beispiele wiedergegeben:

Beispiel 1:

In einem in einen Ofen unter primärem Vakuum angeordneten Tiegel langgestreckter Form werden 140 g Titan und 260g Niob eingebracht, die mehrere Male geschmolzen worden sind, um einen homogenen Barren zu erhalten. Diese Homogenität muß chemisch und strukturmäßig sein. Nach Kühlung wird dieser Barren vor dem Hämmern bearbeitet. Sobald ein kreisförmiger Querschnitt erreicht ist, bringt man den so gebildeten Stab in eine Hülle ausgeglühten Kupfers ein. Das Behämmern wird solange fortgesetzt, bis ein Durchmesser von 2 mm erreicht ist. Von diesem Augenblick an beginnt der Streckvorgang, der durch Ausglühvorgänge unter Vakuum bei Temperaturen von 500 bis 700°C über zwei bis fünf Stunden unterbrochen wird. Diese Ausglühvorgänge finden statt, sobald die Dehnung des Drahtes unter etwa 1 % fällt. Wenn man einen zusammengesetzten Draht erhalten hat, dessen supraleitende Seele einen Durchmesser von 0,25mm, zusammen mit der Hülle 0,35 bis 0,50 mm aufweist, umwickelt man ihn mit einem Band aus Mylar von 5g und 5mm Breite. Ein weiterer Teil dieses Drahtes ist ohne Kunststoffisolation verwendet worden, um supraleitende Litzen herzustellen.

Beispiel 2:

Unter den gleichen Bedingungen wie im Beispiel 1 werden in den Tiegel 150g Titan, 23g Niob und 53g Tantal eingegeben. Das Gießen



und die Ausglühvorgänge, die mechanischen Umwandlungen erfolgen wie zuvor. Demgegenüber verwendet man für die Metallhülle ein Silberrohr, dessen thermische Eigenschaften besser sind.

Beispiel 3:

Bei diesem Beispiel verwendet man eine Legierung aus 126g Titan, 29g Zirkonium und 260g Niob. Die Umhüllung erfolgt mit einem Rohr aus rostfreiem Stahl, dessen thermische Leitfähigkeit bei tiefer Temperatur ausgezeichnet ist und der ferner einen festeren Draht liefert.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines zusammengesetzten supraleitenden Drahtes zur Bildung von bei einer Temperatur unter  $8^{\circ}\text{K}$  mit kritischen Stromdichten über  $10^5 \text{ A/cm}^2$  und unter kritischen Feldstärken von etwa 140 Kilogaß verwendbaren Solenoiden mit einer Drahtseele aus einer Metallegierung auf Niob-Titan-Basis und mit einer Metallhülle, dadurch gekennzeichnet, daß der Draht aus einem gegossenen Barren gefertigt wird, in dem Niob und/oder Titan teilweise durch in den Niob und Titan enthaltenden Spalten des Periodischen Systems befindliche chemische Elemente ersetzt worden sind und der darauf zu einem Stab gehämmert wird, der dann mit einer Metallhülle umschlossen wird, und daß Stab und Metallhülle gemeinsam gestreckt und ausgeglüht und darauf feste supraleitende Zentren schaffenden Inhomogenisierungsbehandlungen unterworfen werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Niob-Titan-Grundmischung ein oder mehrere Elemente wie Vanadin, Zirkonium, Hafnium und Tantal zugesetzt werden und der aus dem Barren gebildete Stab in eine Hülle aus Kupfer, Aluminium, Silber oder rostfreiem Stahl eingebracht wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die während des gemeinsamen Streckens von Stab und Hülle

erfolgenden Ausglühvorgänge unter Vakuum vorgenommen werden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der nach dem Streckvorgang erhaltene zusammengesetzte Draht elektrisch isoliert wird.